



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106946238 B

(45)授权公告日 2018.12.28

(21)申请号 201710358529.4

(22)申请日 2017.05.19

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106946238 A

(43)申请公布日 2017.07.14

(73)专利权人 西南大学

地址 400715 重庆市北碚区天生路2号

(72)发明人 徐茂文 牛玉斌 李长明

(74)专利代理机构 北京同恒源知识产权代理有限公司 11275

代理人 赵荣之

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/054(2010.01)

C01B 25/45(2006.01)

(56)对比文件

CN 106025226 A, 2016.10.12, 说明书

[0007]-[0023]、[0058]段.

CN 103594707 A, 2014.02.19, 全文.

CN 104409701 A, 2015.03.11, 全文.

CN 106058212 A, 2016.10.26, 全文.

CN 106058202 A, 2016.10.26, 全文.

Wei Shen et al. "Improvement on high-rate performance of Mn-doped Na₃V₂(PO₄)₃/C as cathode materials for sodium ion batteries".《RSC Advance》.2016, 第1-26页.

R. Klee et al. "Enhanced high-rate performance of manganese substituted Na₃V₂(PO₄)₃/C as cathode for sodium-ion batteries".《Journal of Power Sources》.2016, 第313卷第73-80页.

Weidong Zhou et al. "Na_xMV(PO₄)₃ (M = Mn, Fe, Ni) Structure and Properties for Sodium Extraction".《Nano Letter》.2016, 第16卷第7836-7841页.

审查员 王智华

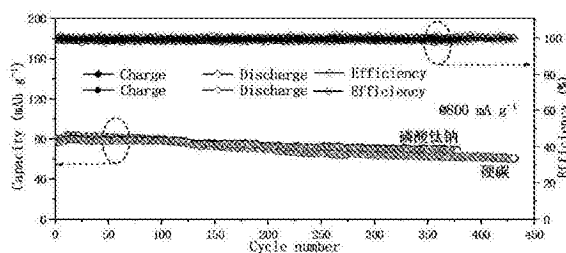
权利要求书1页 说明书7页 附图6页

(54)发明名称

一种磷酸钒锰钠电极材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明涉及Na_{3.5}Mn_{0.5}V_{1.5}(PO₄)₃电极材料及其制备方法和应用,属于钠离子电池材料技术领域,利用固相法合成了新型的Na_{3.5}Mn_{0.5}V_{1.5}(PO₄)₃电极材料和碳包覆Na_{3.5}Mn_{0.5}V_{1.5}(PO₄)₃电极材料。该制备方法操作简便、周期短、成本低;将Na_{3.5}Mn_{0.5}V_{1.5}(PO₄)₃电极材料或碳包覆Na_{3.5}Mn_{0.5}V_{1.5}(PO₄)₃电极材料作为钠离子电池半电池或者全电池的正极材料,具有优异的容量、倍率和长循环性能,具有广阔的应用前景。



1. $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料的制备方法, 其特征在于, 包括如下步骤:

(1) 按照钠源、锰源、钒源和磷源中钠离子、锰离子、钒离子和磷离子摩尔比为3.5:0.5:1.5:3称取所述钠源、锰源、钒源和磷源, 均匀混合后在250~450℃、惰性气氛保护下煅烧0~12h, 获得中间产物;

(2) 将步骤(1)中所得的中间产物在500~700℃、惰性气氛保护下煅烧4~15h, 获得 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料。

2. 如权利要求1所述的 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)中, 所述钠源为磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、硝酸钠、碳酸钠、醋酸钠、氢氧化钠或碳酸氢钠中的一种或多种; 所述锰源为醋酸锰、硝酸锰或硫酸锰中的一种或多种。

3. 如权利要求1所述的 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)中, 所述钒源为乙酰丙酮钒、五氧化二钒或偏钒酸铵中的一种或多种; 所述磷源为磷酸、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸铵、磷酸氢二钠或磷酸二氢钠中的一种或多种。

4. 如权利要求1所述的 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)和步骤(2)中, 所述惰性气氛为氩气、氮气或氩氢混合气。

5. 碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料的制备方法, 其特征在于, 包括如下步骤:

(1) 按照钠源、锰源、钒源和磷源中钠离子、锰离子、钒离子和磷离子摩尔比为3.5:0.5:1.5:3称取所述钠源、锰源、钒源和磷源, 均匀混合后在250~450℃、惰性气氛保护下煅烧0~12h, 获得中间产物;

(2) 将步骤(1)中所得的中间产物与碳源混合, 然后在温度为500~700℃、惰性气氛保护下煅烧4~15h, 获得碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料。

6. 如权利要求5所述的碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料的制备方法, 其特征在于, 步骤(2)中, 所述碳源为柠檬酸、可溶性淀粉、抗坏血酸、蔗糖或葡萄糖中的一种或多种。

7. 由权利要求1~4任一项所述的制备方法制得的 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料。

8. 由权利要求5或6所述的制备方法制得的碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料。

9. 权利要求7所述的 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料在钠离子电池中的应用。

10. 权利要求8所述的碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料在钠离子电池中的应用。

一种磷酸钒锰钠电极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于钠离子电池材料技术领域,具体涉及 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 目前在电子及电动产业领域应用最多的当属锂离子电池,但随着下游电子产品的普及以及相关政策对新能源汽车的持续支持和市场需求的不断上涨使得新能源产业爆发式发展,带动上游锂电原材料碳酸锂需求增大,预计未来供需缺口还可能继续扩大,届时锂资源必将面临匮乏的局面。据美国地质调查所2015年的最新数据,世界已查明的锂资源量约为3950万吨,储量约1350万吨。主要集中在南美的锂三角(智利、阿根廷和玻利维亚),其次是澳大利亚和加拿大,其价格由1991年锂离子电池开始走入市场至今已翻了数倍。另据锂业分会统计,2015年初电池级碳酸锂价格4.3万元/吨,年底报价已至12.3万元/吨,上涨近3倍,截至2016年2月18日,电池级碳酸锂已达到15万-16万元/吨。相较于锂资源,钠资源丰富,约占地壳元素储量的2.64%,分布广泛,从材料本身的成本来看,钠仅为锂的20分之1。即使增加其他材料,成本至少也能降到原先的一半以下。因此,钠离子电池是一种非常有前景的二次电池,特别是在对电池的体积能量密度要求不高的大规模储能方面拥有广泛的应用前景。当前国际市场锂离子电池正极材料 LiCoO_2 的价格持续上涨,给锂离子电池生产企业带来巨大压力的情况下,开发出低成本的钠离子电极材料具有重大意义。

[0003] 目前,钠离子电池的阴极材料主要分为两大类型,即氧化物型和聚阴离子型。氧化物型的典型代表便是层状 Na_xMO_2 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni}$),有P2和O3两种类型。这类材料的特点是容量高和多电压平台。但美中不足的是电压平台稍低以及充放电循环过程中结构不稳定,因此大大限制了它们的实际开发利用。由于钠离子半径比锂离子大的多,为了得到更大的钠离子通道,通过借鉴锂离子电池体系的研发思维,科学家们的思路是在钠离子电池体系中引入 PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 等聚阴离子和氟离子,这就是所谓聚阴离子型阴极材料,聚阴离子具有较多的氧离子和配位空间,故往往可以与过渡金属离子构成相互连接的空间聚联结构。该类材料目前已成为钠离子正极材料的研究重点之一。如Li等研究了不同维度炭材料对 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电化学性能的影响,并组装了性能优秀的对称电池;Kim等用固相法得到了放电容量为97mAh/g的 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 正极材料;Deng等用 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 作为钠离子正极材料,容量达到了92.1mAh/g,并且具有很好的倍率性能;Huang等系统的研究了 $\text{Na}_{2.24}\text{FePO}_4\text{CO}_3$ 正极材料,容量达到120mAh/g;这些研究都证实了聚阴离子型阴极材料相对于过渡金属氧化物而言,其作为钠离子电极材料更切实可行,具有更稳定的结构、更大的离子通道,且聚阴离子的诱导效应,使得材料具有可调的工作电压,因此有望成为新一代的钠离子电池正极材料。作为钠离子电池用聚阴离子正极材料的典型代表, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$,直至目前其无论是容量、倍率还是循环性能上都得到了长足的发展,而且其工作电压平台达到 $\sim 3.4\text{V}$ 。但钒源相对于钛源、锰源等具有更大的毒性和更高的价格,所以从资源和环境友好方面考虑,其还具有不可忽视的瑕疵。因此,寻找和开发含钒少,且工作电压平台高和性能优异的正极材料具有巨

大的科研和潜在的商业价值。此外,近年来虽然钠离子电池无论是在电解质、正极材料还是负极材料等方面都得到了长足的发展,但这些研究都基本还停留在实验室阶段,让这些研究尽快走出实验室是一个挑战也是一个巨大的创富商机。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明的目的在于:(1)提供 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料;(2)提供 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料的制备方法;(3)提供 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料在钠离子电池中的应用;(4)提供碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料;(5)提供碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料的制备方法;(6)提供碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料在钠离子电池中的应用。

[0005] 为达到上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0006] 1、 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0007] (1)按照钠源、锰源、钒源和磷源中钠离子、锰离子、钒离子和磷离子摩尔比为3.5:0.5:1.5:3称取所述钠源、锰源、钒源和磷源,均匀混合后在250~450℃、惰性气氛保护下煅烧0~12h,获得中间产物;

[0008] (2)将步骤(1)中所得的中间产物在500~700℃、惰性气氛保护下煅烧4~15h,获得 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料。

[0009] 进一步,步骤(1)中,所述钠源为磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、硝酸钠、碳酸钠、醋酸钠、氢氧化钠或碳酸氢钠中的一种或多种;所述锰源为醋酸锰、硝酸锰或硫酸锰中的一种或多种。

[0010] 进一步,步骤(1)中,所述钒源为乙酰丙酮钒、五氧化二钒或偏钒酸铵中的一种或多种;所述磷源为磷酸、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸铵、磷酸氢二钠或磷酸二氢钠中的一种或多种。

[0011] 进一步,步骤(1)和步骤(2)中,所述惰性气氛为氩气、氮气或氩氢混合气。

[0012] 2、碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0013] (1)按照钠源、锰源、钒源和磷源中钠离子、锰离子、钒离子和磷离子摩尔比为3.5:0.5:1.5:3称取所述钠源、锰源、钒源和磷源,均匀混合后在250~450℃、惰性气氛保护下煅烧0~12h,获得中间产物;

[0014] (2)将步骤(1)中所得的中间产物与碳源混合,然后在温度为500~700℃、惰性气氛保护下煅烧4~15h,获得碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料。

[0015] 进一步,步骤(2)中,所述碳源为柠檬酸、可溶性淀粉、抗坏血酸、蔗糖或葡萄糖中的一种或多种。

[0016] 3、所述的 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料的制备方法制得的 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料。

[0017] 4、所述的碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料的制备方法制得的碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料。

[0018] 5、所述的 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料在钠离子电池中的应用。

[0019] 6、所述的碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料在钠离子电池中的应用。

[0020] 本发明的有益效果在于:本发明利用固相法合成了新型的 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极

材料和碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料。该制备方法操作简便、周期短、成本低；将 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料或碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料作为钠离子电池半电池或者全电池的正极材料，具有优异的容量、倍率和长循环性能，具有广阔的应用前景。

附图说明

[0021] 为了使本发明的目的、技术方案和有益效果更加清楚，本发明提供如下附图进行说明：

[0022] 图1为实施例1所得 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料的扫描电镜图；

[0023] 图2为实施例1所得 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料的XRD图；

[0024] 图3为实施例2所得碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料的扫描电镜图；

[0025] 图4为实施例2所得碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料的XRD图；

[0026] 图5为以 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料制备的半电池在100mA/g电流密度下的循环测试曲线图；

[0027] 图6以 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料制备的半电池在不同电流密度下的倍率性能图；

[0028] 图7为以碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料制备的半电池在800mA/g电流密度下的循环测试曲线图；

[0029] 图8为以碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料制备的半电池在1600mA/g电流密度下的循环测试曲线图；

[0030] 图9为以碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料制备的半电池在不同电流密度下的倍率性能图；

[0031] 图10为以碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料及磷酸钛钠负极材料制备的全电池在不同电流密度下的充放电曲线图；

[0032] 图11为以碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料及硬碳负极材料制备的全电池在不同电流密度下的充放电曲线图；

[0033] 图12为以碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料及磷酸钛钠负极材料制备的全电池和以碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料及硬碳负极材料制备的全电池在800mA/g电流密度下的循环测试曲线。

具体实施方式

[0034] 下面将结合附图，对本发明的优选实施例进行详细的描述。

[0035] 实施例1

[0036] 制备 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料

[0037] (1) 按照钠源、锰源、钒源和磷源中钠离子、锰离子、钒离子和磷离子摩尔比为3.5:0.5:1.5:3称取醋酸钠、醋酸锰、乙酰丙酮钒和磷酸，先将称取的醋酸钠、醋酸锰和乙酰丙酮钒于玛瑙研钵中手磨混合几分钟；然后加入磷酸和5mL乙醇与上述混合物混合，继续手磨，直至乙醇全部挥发完为止，获得中间产物；

[0038] (2) 将步骤(1)中所得的中间产物置于管式炉中在650℃、氩气保护下煅烧8h，获得 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料；

[0039] 对实施例1制得的 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料进行电镜扫描,得到放大倍数分别为3000倍(a),10000倍(b)和20000倍(c)下的扫描电镜图,如图1所示,可以看出该材料具有均匀的颗粒尺寸,表面具有多孔特性,再进一步对制得的 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料通过X衍射进行物相分析,如图2所示,可以看出该材料具有良好的结晶度,并未检测到杂峰的存在,说明所合成的材料具有较高的纯度。

[0040] 实施例2

[0041] 步骤(1)参见实施例1;

[0042] (2)将步骤(1)中所得的中间产物与15wt%的蔗糖混合后,再加入5mL乙醇后再继续手磨至干为止,最后将混合物置于管式炉中在650℃、氩气保护下煅烧8h,获得碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料;

[0043] 对实施例2制得的碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料进行电镜扫描,得到放大倍数分别为3000倍(a),10000倍(b)和20000倍(c)下的扫描电镜图,如图3所示,可以看出碳包覆产物具有较小的颗粒尺寸,并且具有类石墨烯结构的碳存在,再进一步对制得的碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料通过X衍射进行物相分析,如图4所示,可以看出该材料具有良好的结晶度,并未检测到杂峰的存在,说明碳包覆后并未改变主体材料的晶体结构,且具有较高的纯度。

[0044] 实施例3

[0045] 制备 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料

[0046] (1)按照钠源、锰源、钒源和磷源中钠离子、锰离子、钒离子和磷离子摩尔比为3.5:0.5:1.5:3称取磷酸二氢钠、硝酸锰、乙酰丙酮钒和磷酸,先将称取的磷酸二氢钠、硝酸锰和乙酰丙酮钒于玛瑙研钵中手磨混合几分钟;然后加入磷酸和5mL乙醇与上述混合物混合,继续手磨,直至乙醇全部挥发完为止;最后在250℃、氩气保护下煅烧6h,获得中间产物;

[0047] (2)将步骤(1)中所得的中间产物置于管式炉中在500℃、氩气保护下煅烧8h,获得 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料;

[0048] 实施例4

[0049] 步骤(1)参见实施例3;

[0050] (2)将步骤(1)中所得的中间产物与可溶性淀粉混合后,通过球磨机使两者均匀混合,最后将混合物置于管式炉中在500℃、氩气保护下煅烧8h,获得碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料;

[0051] 实施例5

[0052] 制备 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料

[0053] (1)按照钠源、锰源、钒源和磷源中钠离子、锰离子、钒离子和磷离子摩尔比为3.5:0.5:1.5:3称取氢氧化钠、硫酸锰、五氧化二钒和磷酸二氢铵,先将称取的氢氧化钠、硫酸锰和五氧化二钒于玛瑙研钵中手磨混合几分钟;然后加入磷酸二氢铵和5mL乙醇与上述混合物混合,继续手磨,直至乙醇全部挥发完为止;最后在300℃、氮气保护下煅烧8h,获得中间产物;

[0054] (2)将步骤(1)中所得的中间产物置于管式炉中在650℃、氮气保护下煅烧6h,获得 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料;

[0055] 实施例6

[0056] 步骤(1) 参见实施例5;

[0057] (2) 将步骤(1)中所得的中间产物与葡萄糖混合后,手磨至两者均匀混合,最后将混合物置于管式炉中在650℃、氮气保护下煅烧6h,获得碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料;

[0058] 实施例7

[0059] 制备 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料

[0060] (1) 按照钠源、锰源、钒源和磷源中钠离子、锰离子、钒离子和磷离子摩尔比为3.5:0.5:1.5:3称取磷酸氢二钠、醋酸锰、偏钒酸铵和磷酸铵,先将称取的磷酸氢二钠、醋酸锰和偏钒酸铵于玛瑙研钵中手磨混合几分钟;然后加入磷酸铵和5mL乙醇与上述混合物混合,继续手磨,直至乙醇全部挥发完为止;最后在350℃、氩氢混合气保护下煅烧10h,获得中间产物;

[0061] (2) 将步骤(1)中所得的中间产物置于管式炉中在600℃、氩氢混合气保护下煅烧12h,获得 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料;

[0062] 实施例8

[0063] 步骤(1) 参见实施例7;

[0064] (2) 将步骤(1)中所得的中间产物与抗坏血酸混合后,再加入5mL水后再继续手磨至干为止,最后将混合物置于管式炉中在600℃、氩氢混合气保护下煅烧12h,获得碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料;

[0065] 实施例9

[0066] 制备 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料

[0067] (1) 按照钠源、锰源、钒源和磷源中钠离子、锰离子、钒离子和磷离子摩尔比为3.5:0.5:1.5:3称取碳酸钠、硝酸锰、五氧化二钒和磷酸氢二钠,先将称取的碳酸钠、硝酸锰和五氧化二钒于玛瑙研钵中手磨混合几分钟;然后加入磷酸氢二钠和5mL乙醇与上述混合物混合,继续手磨,直至乙醇全部挥发完为止;最后在400℃、氩氢混合气保护下煅烧4h,获得中间产物;

[0068] (2) 将步骤(1)中所得的中间产物置于管式炉中在700℃、氩氢混合气保护下煅烧4h,获得 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料;

[0069] 实施例10

[0070] 步骤(1) 参见实施例9;

[0071] (2) 将步骤(1)中所得的中间产物与蔗糖混合后,再加入5mL乙醇后再继续手磨至干为止,最后将混合物置于管式炉中在700℃、氩氢混合气保护下煅烧4h,获得碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料;

[0072] 实施例11

[0073] 制备 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料

[0074] (1) 按照钠源、锰源、钒源和磷源中钠离子、锰离子、钒离子和磷离子摩尔比为3.5:0.5:1.5:3称取碳酸氢钠、硫酸锰、偏钒酸铵和磷酸二氢铵,先将称取的碳酸氢钠、硫酸锰和偏钒酸铵于玛瑙研钵中手磨混合几分钟;然后加入磷酸二氢铵和5mL乙醇与上述混合物混合,继续手磨,直至乙醇全部挥发完为止;最后在450℃、氮气保护下煅烧12h,获得中间产物;

[0075] (2) 将步骤(1)中所得的中间产物置于管式炉中在550℃、氮气保护下煅烧15h,获得 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料;

[0076] 实施例12

[0077] 步骤(1)参见实施例11;

[0078] (2) 将步骤(1)中所得的中间产物与柠檬酸混合后,通过球磨机使两者均匀混合,最后将混合物置于管式炉中在550℃、氮气保护下煅烧15h,获得碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料;

[0079] 实施例13

[0080] 以实施例1中制备的 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料制作钠离子电池及所得电池相关性能测试

[0081] 取实施例1制得的 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料与乙炔黑、PVDF粘结剂按质量比70:20:10混合,再加入适量1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),在玛瑙研钵中研磨至糊状,涂覆在直径为19mm的铝箔上,然后将铝箔于120℃真空干燥12h,即得正极片,转移至充满氩气的手套箱中进行纽扣电池的组装制得半电池,纽扣电池型号为CR2032,负极为金属钠片,隔膜为聚丙烯微孔膜Celgard 2400或者玻璃纤维,电解液为1mol/L的 NaClO_4 溶液(溶剂为碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯按体积比1:1组成的混合液)。

[0082] 将组装好的电池放置6h以上后,在Land测试系统上进行电化学性能测试,电压范围为2.5~3.8V。

[0083] 所得半电池在100mA/g电流密度下的循环曲线如图5所示,以100mA/g的电流密度充放电循环400圈以后该材料的充放容量仍较高,其放电比容量为54.6mAh g^{-1} ,说明该材料展现出较好的容量性能。

[0084] 所得半电池的倍率性能如图6所示,以不同电流密度(从小到达,又从大到小)测试了该材料的倍率性能,当电流密度达到1600mA/g时,该材料的放电比容量仍能达到67.5mAh/g,说明该材料具有较好的倍率性能。

[0085] 实施例14

[0086] 以实施例2中制备的碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料制作钠离子电池及所得电池相关性能测试

[0087] 取实施例2制得的碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 电极材料与乙炔黑、PVDF粘结剂按质量比70:20:10混合,再加入适量1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),在玛瑙研钵中研磨至糊状,涂覆在直径为19mm的铝箔上,然后将铝箔于120℃真空干燥12h,即得正极片,转移至充满氩气的手套箱中进行纽扣电池的组装制得半电池,纽扣电池型号为CR2032,负极为金属钠片,隔膜为聚丙烯微孔膜Celgard 2400或者玻璃纤维,电解液为1mol/L的 NaClO_4 溶液(溶剂为碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯按体积比1:1组成的混合液)。

[0088] 将组装好的电池放置6h以上后,在Land测试系统上进行电化学性能测试,电压范围为2.5~3.8V。

[0089] 所得半电池在800mA/g电流密度下的循环曲线如图7所示,以800mA/g的电流密度充放电循环4662圈以后该材料的充放容量仍较高,其放电比容量仍有66mAh/g,容量保持率达到69.9%,说明该材料展现出优秀的循环性能。

[0090] 所得半电池在1600mA/g电流密度下的循环曲线如图8所示,以1600mA/g的大电流

密度充放电循环10000圈以后仍有较高容量,其放电比容量仍有54.7mAh/g,容量保持率则达到69.6%,说明该材料展现出杰出的循环稳定性能。

[0091] 所得半电池的倍率性能如图9所示,以不同电流密度(从小到达,又从大到小)测试了该材料的倍率性能,当电流密度达到1600mA/g时,该材料的放电比容量仍高达80.3mAh/g,说明该材料具有优秀的倍率性能以及回复能力。

[0092] 将上述碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 正极材料与负极材料进行配伍组装成全电池,其中,负极材料可以选用日本产的商业化硬碳、磷酸钛钠或者其它负极材料。

[0093] 将上述碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 正极材料与磷酸钛钠负极材料进行配伍组装成全电池,所得全电池在100mA/g、200mA/g、400mA/g、800mA/g、1600mA/g五个电流密度下的充放电曲线如图10所示所得全电池的电位约为1.29V,该全电池展现出优良的倍率特性。

[0094] 将上述碳包覆 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 正极材料与磷酸钛钠负极材料进行配伍组装成全电池,所得全电池在100mA/g、200mA/g、400mA/g、800mA/g、1600mA/g五个电流密度下的充放电曲线如图11所示所得全电池的电位约为3.35V,该全电池同样展现出优良的倍率特性。

[0095] 所得两种全电池的循环曲线如图12所示,以800mA/g的电流密度充放电循环378圈以后该全电池的充放容量仍较高,说明本发明所报道的材料展现出优秀的循环性能。在800mA/g电流密度下,以磷酸钛钠为负极的全电池的初始放电比容量为76.8mAh/g,经过378圈循环后,放电比容量仍有68.4mAh/g,容量保持率达到89.1%,而以硬碳为负极的全电池的初始放电比容量为79.6mAh/g,经过相同圈数循环后,其容量为62.7mAh/g,容量保持率为78.5%。

[0096] 最后说明的是,以上优选实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管通过上述优选实施例已经对本发明进行了详细的描述,但本领域技术人员应当理解,可以在形式上和细节上对其作出各种各样的改变,而不偏离本发明权利要求书所限定的范围。

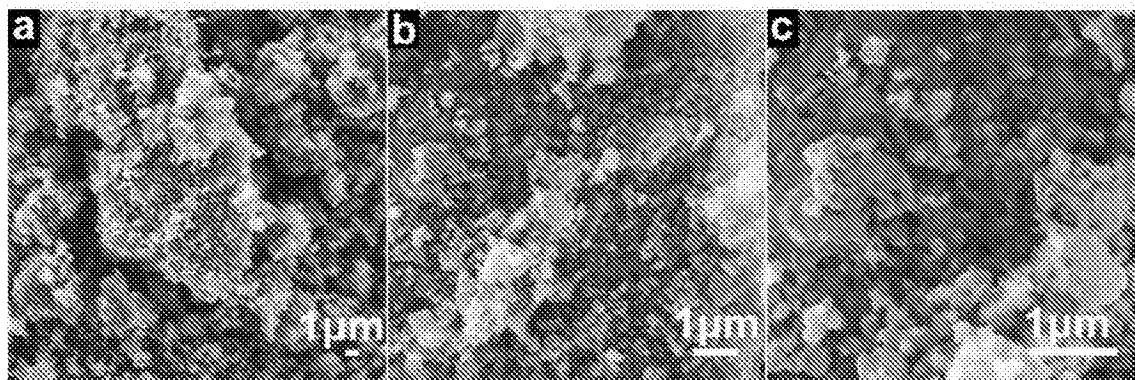


图1

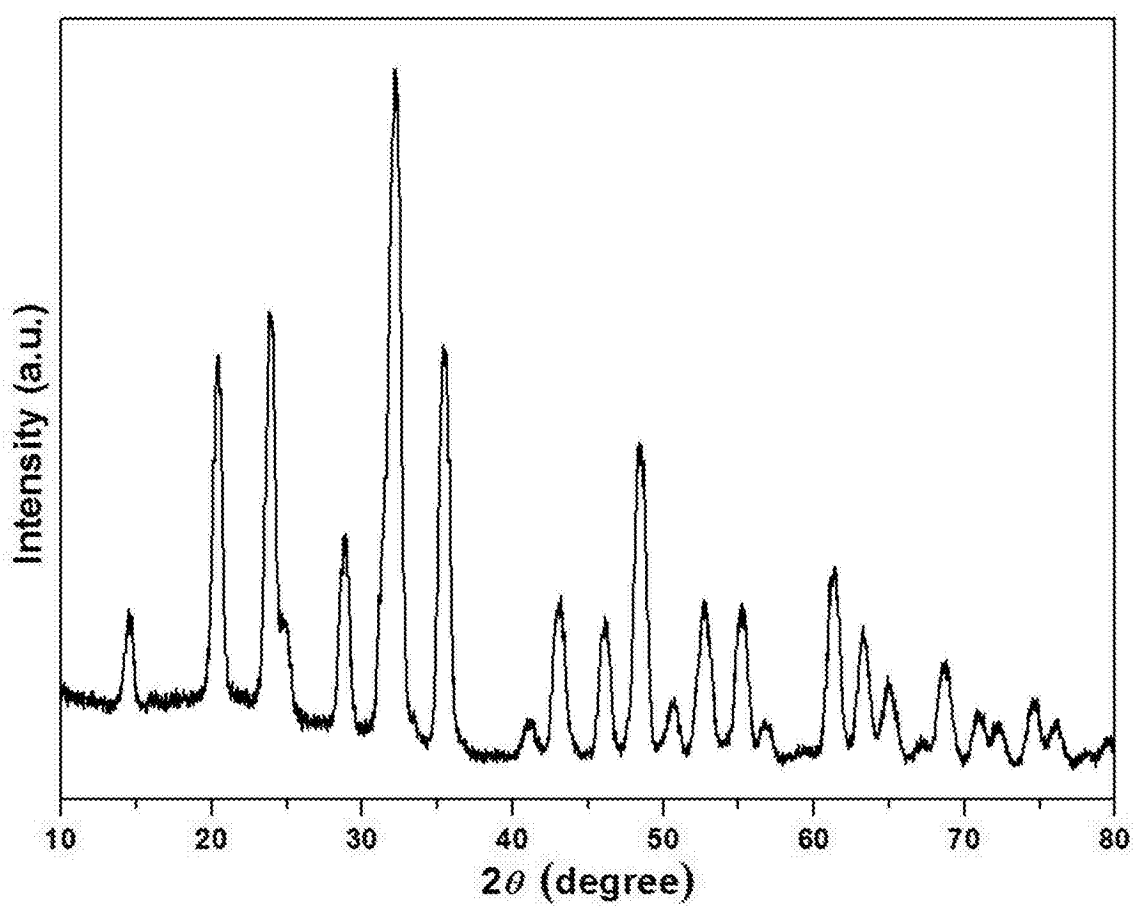


图2

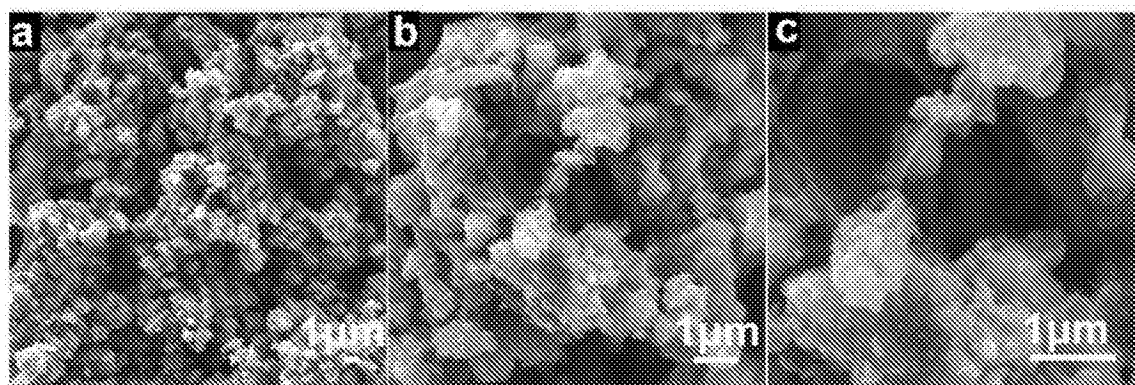


图3

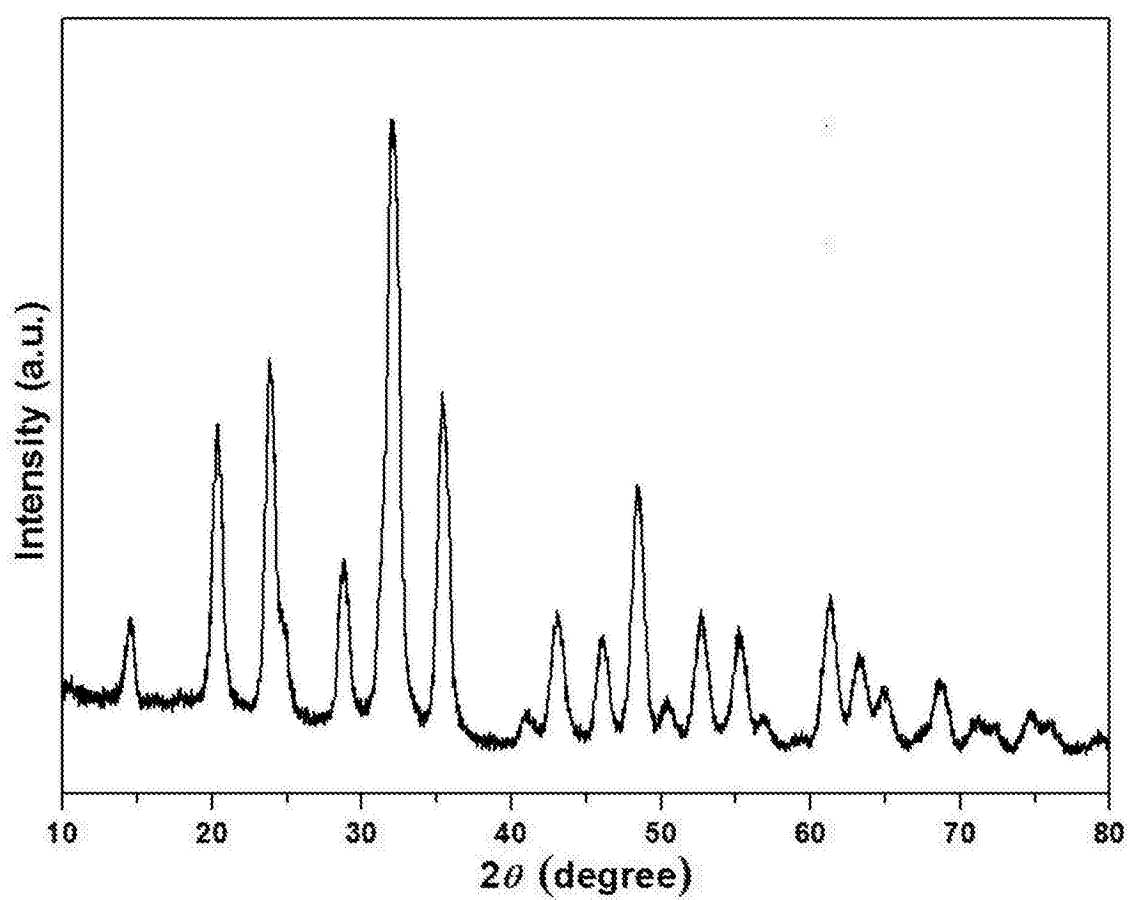


图4

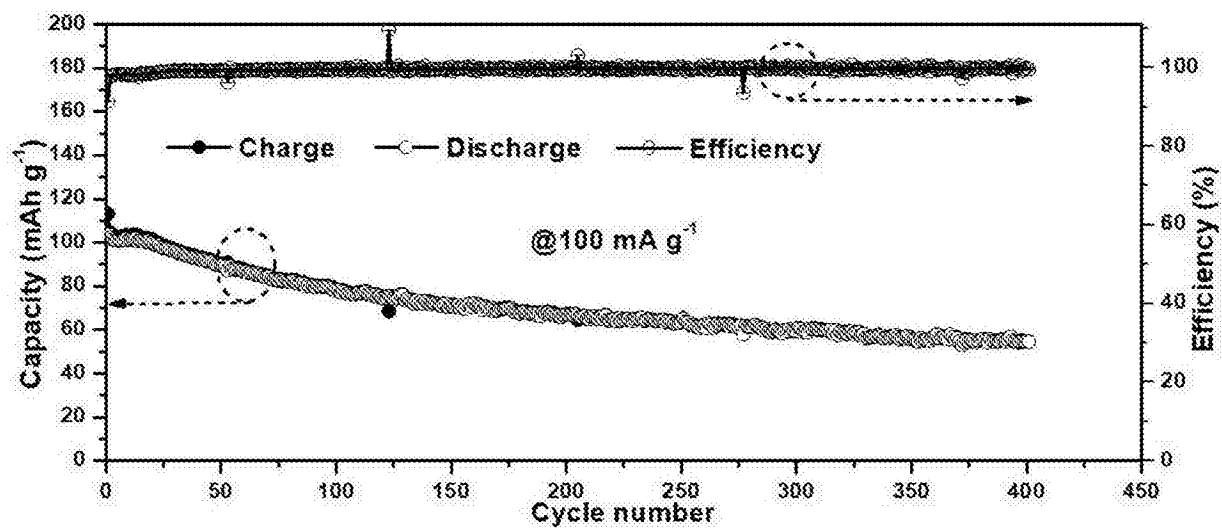


图5

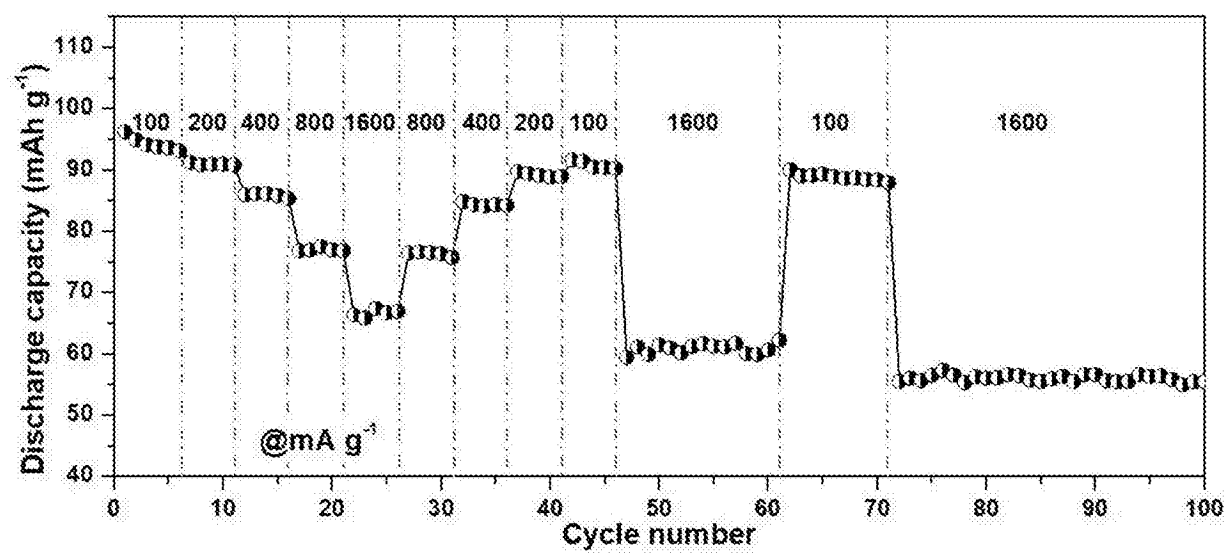


图6

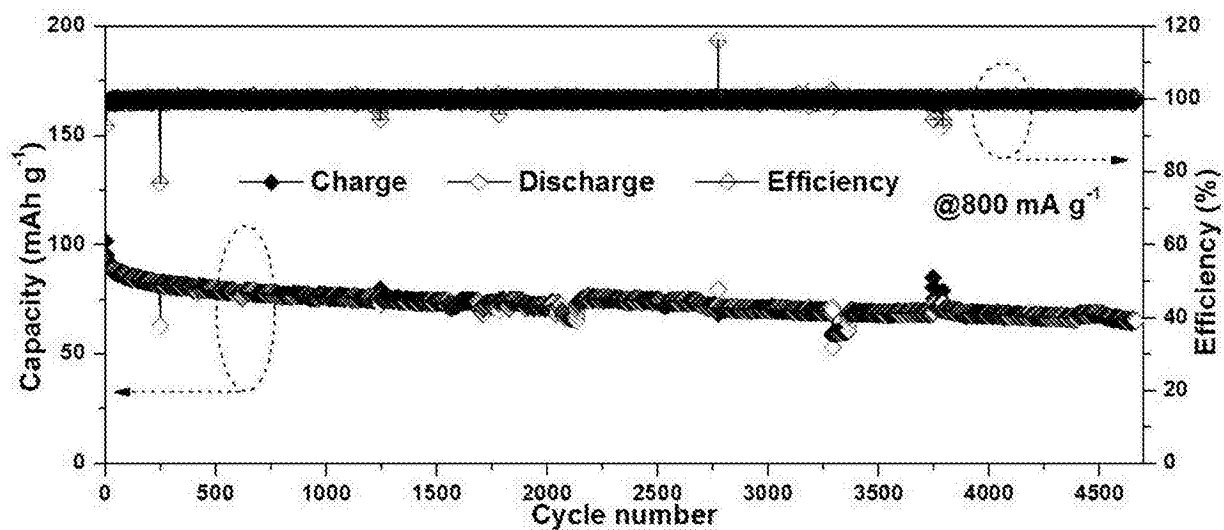


图7

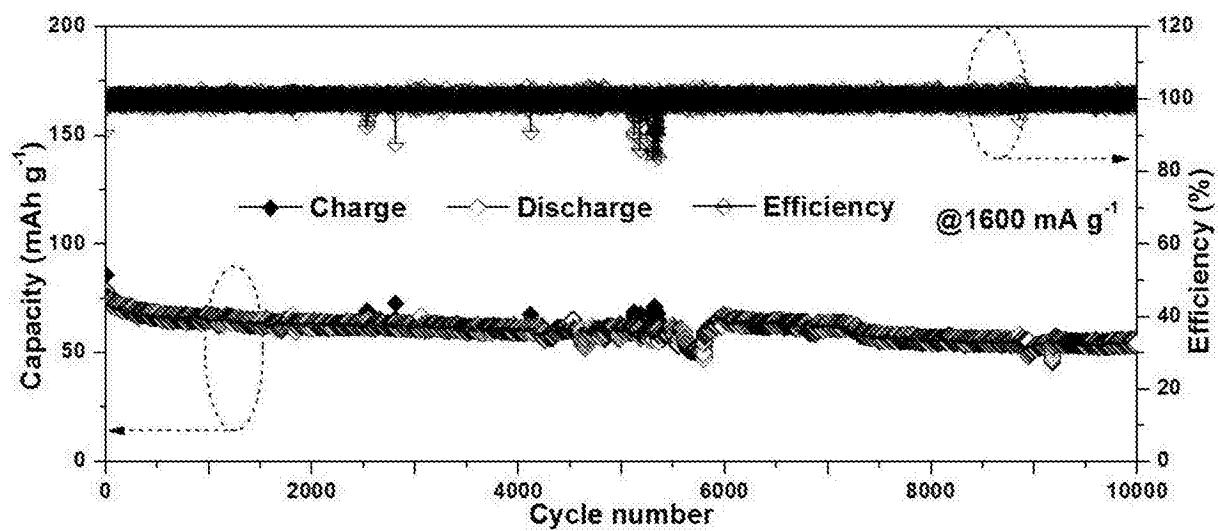


图8

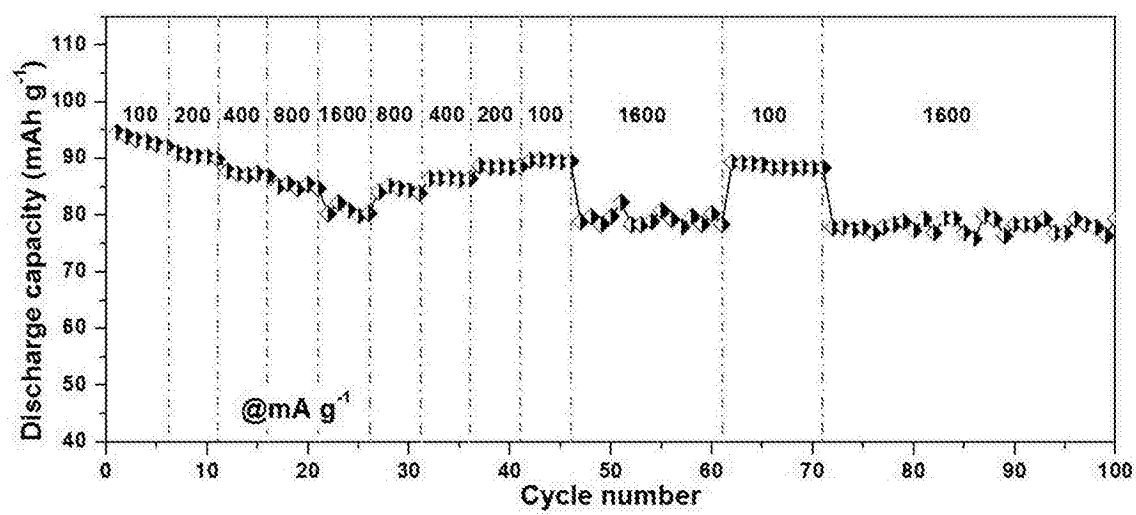


图9

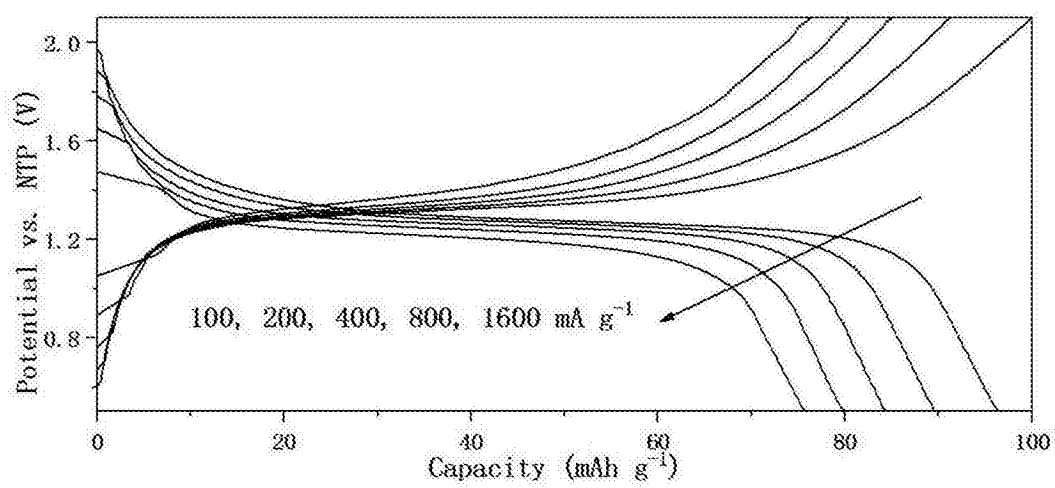


图10

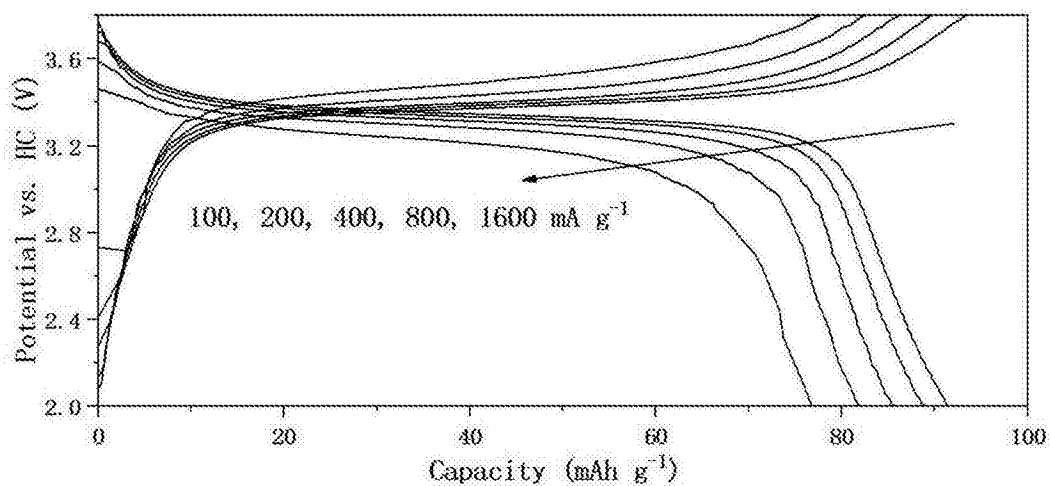


图11

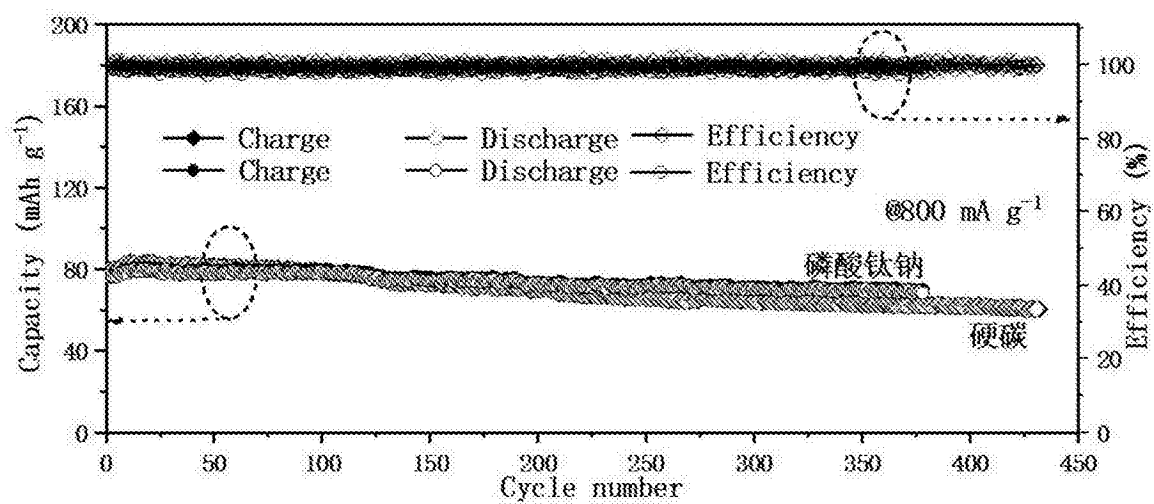


图12